

Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen. Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die durch dieses Verfahren erhältlichen Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe enthaltenden Mischungen sowie deren Verwendung in der Hydrocyanierung von Alkenen bzw. Isomerisierung von ungesättigten Nitrilen.

10 Für Hydrocyanierungen von Alkenen sind Nickelkomplexe von Phosphorliganden geeignete Katalysatoren. So sind beispielsweise Nickelkomplexe mit einzähnigen Phosphiten bekannt, welche die Hydrocyanierung von Butadien zur Herstellung einer Mischung aus isomeren Pentennitriilen katalysieren. Diese Katalysatoren eignen sich

15 auch in einer sich anschließenden Isomerisierung des verzweigten 2-Methyl-3-butennitrils zu linearem 3-Pentennitrit und der Hydrocyanierung des 3-Pentennitrits zu Adiponitrit, einem wichtigen Zwischenstoff in der Herstellung von Nylon.

US 3,903,120 beschreibt die Herstellung von nullwertigen Nickelkomplexen mit einzähnigen Phosphitliganden ausgehend von Nickelpulver. Die phosphorhaltigen Liganden haben dabei die allgemeine Formel PZ_3 , worin Z einer Alkyl-, Alkoxy- oder Aryloxygruppe entspricht. Bei diesem Verfahren wird feinverteiltes elementares Nickel verwendet. Darüber hinaus wird die Umsetzung bevorzugt in der Gegenwart eines nitrhaltigen Lösemittels und in Gegenwart eines Überschusses an Ligand durchgeführt.

25 US 3,846,461 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von nullwertigen Nickelkomplexen mit Triorganophosphit-Liganden durch Reaktion von Triorganophosphit-Verbindungen mit Nickelchlorid in der Gegenwart eines feinverteilten Reduktionsmetalls, das elektropositiver als Nickel ist. Die Umsetzung gemäß US 3,846,461 findet in Gegenwart eines Promotors statt, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus NH_3 , NH_4X , $Zn(NH_3)_2X_2$ und Mischungen von NH_4X und ZnX_2 , worin X einem Halogenid entspricht.

30 Neue Entwicklungen haben gezeigt, dass es vorteilhaft ist, bei der Hydrocyanierung von Alkenen Nickelkomplexe mit Chelatliganden (mehrzählige Liganden) einzusetzen, da mit diesen bei erhöhter Standzeit sowohl höhere Aktivitäten als auch höhere Selektivitäten erzielt werden können. Die oben beschriebenen Verfahren des Standes der Technik eignen sich nicht zur Herstellung von Nickelkomplexen mit Chelatliganden. Aus dem Stand der Technik sind allerdings auch Verfahren bekannt, welche die Herstellung von Nickelkomplexen mit Chelatliganden ermöglichen.

35

40

US 5,523,453 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von nickelhaltigen Hydrocyanierungskatalysatoren, die zweizähnige Phosphor-Liganden enthalten. Die Herstellung dieser Komplexe erfolgt ausgehend von löslichen Nickel(0)-Komplexen durch Umkomplexierung mit Chelatliganden. Als Ausgangsverbindungen werden $\text{Ni}(\text{COD})_2$ oder 5 $(\text{oTTP})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ verwendet ($\text{COD} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$; $\text{oTTP} = \text{P}(\text{O-ortho-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$). Dieses Verfahren ist aufgrund der aufwändigen Herstellung der Nickel-Ausgangsverbindungen kostenintensiv.

Alternativ besteht die Möglichkeit, Nickel(0)-Komplexe ausgehend von zweiwertigen 10 Nickelverbindungen und Chelatliganden durch Reduktion herzustellen. Bei dieser Methode muss im Allgemeinen bei hohen Temperaturen gearbeitet werden, so dass sich thermisch labile Liganden im Komplex gegebenenfalls zersetzen.

US 2003/0100442 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Nickel(0)-Chelatkomplexes, bei dem in Gegenwart eines Chelatliganden und eines nitrilhaltigen Lösemittels Nickelchlorid mit einem elektropositiveren Metall als Nickel, insbesondere Zink oder Eisen, reduziert wird. Um eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute zu erreichen, wird ein Überschuss an Nickelsalz verwendet, der im Anschluss an die Komplexierung wieder abgetrennt werden muss. Das Verfahren wird in der Regel mit wasserhaltigem Nickelchlorid durchgeführt, was insbesondere bei der Verwendung von hydrolyselabilen Liganden zu deren Zersetzung führen kann. Wenn man, insbesondere bei der Verwendung von hydrolyselabilen Liganden, mit wasserfreiem Nickelchlorid arbeitet, ist es 15 gemäß US 2003/0100442 A1 wesentlich, dass das Nickelchlorid zunächst nach einem speziellen Verfahren getrocknet wird, bei dem sehr kleine Teilchen mit großer Oberfläche 20 und damit hoher Reaktivität erhalten werden. Ein Nachteil des Verfahrens liegt insbesondere darin, dass dieser durch Sprühtrocknung hergestellte Feinstaub von Nickelchlorid krebserregend ist. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist, dass im Allgemeinen bei erhöhten Reaktionstemperaturen gearbeitet wird, was insbesondere bei temperaturabilen Liganden zur Zersetzung des Liganden oder des Komplexes 25 führen kann. Weiterhin ist nachteilig, dass mit einem Überschuss an Reagenzien gearbeitet werden muss, um wirtschaftliche Umsätze zu erzielen. Diese Überschüsse müssen 30 nach Beendigung der Reaktion aufwändig entfernt und gegebenenfalls rückgeführt werden.

35 GB 1 000 477 und BE 621 207 betreffen Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Komplexen durch Reduktion von Nickel(II)-Verbindungen unter Verwendung von phosphorhaltigen Liganden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, ein Verfahren zur Herstellung von 40 Nickel(0)-Komplexen mit Phosphorliganden bereitzustellen, das die zuvor beschriebenen Nachteile des Standes der Technik im Wesentlichen vermeidet. Dabei soll insbesondere eine wasserfreie Nickelquelle verwendet werden, damit hydrolyselabile Liganden

den während der Komplexierung nicht zersetzt werden. Die Reaktionsbedingungen sollen darüber hinaus vorzugsweise schonend sein, damit sich temperaturlabile Liganden und die entstehenden Komplexe nicht zersetzen. Darüber hinaus sollte das erfundungsgemäße Verfahren vorzugsweise ermöglichen, dass kein oder nur ein geringer

5 Überschuss der Reagenzien eingesetzt wird, damit eine Abtrennung dieser Stoffe – nach der Herstellung des Komplexes – möglichst nicht nötig ist. Auch soll sich das Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen mit Chelatliganden eignen.

10 Erfundungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexes gelöst, der mindestens ein Nickel-Zentralatom und mindestens einen phosphorhaltigen Liganden enthält.

15 Das erfundungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein Nickel(II)-Ether-Addukt in Gegenwart mindestens eines phosphorhaltigen Liganden reduziert.

Das erfundungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt. Das Lösemittel ist dabei insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Nitrilen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, aliphatischen

20 Kohlenwasserstoffen und Mischungen der zuvor genannten Lösemittel. Bezuglich der organischen Nitrile werden vorzugsweise Acetonitril, Propionitril, n-Butyronitril, n-Valeronitril, Cyanocyclopropan, Acrylnitril, Crotonitril, Allylcyanid, cis-2-Pentennitril, trans-2-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, trans-3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-3-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Ethylsuccinnitril, Adipodinitril, Methylglutarnitril oder Mischungen davon verwendet. Bezuglich der aromatischen Kohlenwasserstoffe können vorzugsweise Benzol, Toluol, o-Xylool, m-Xylool, p-Xylool oder Mischungen davon verwendet werden. Aliphatische Kohlenwasserstoffe können vorzugsweise aus der Gruppe der linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Cycloaliphaten, wie Cyclohexan oder

30 Methylcyclohexan, oder Mischungen davon gewählt werden. Besonders bevorzugt werden cis-3-Pentennitril, trans-3-Pentennitril, Adipodinitril, Methylglutarnitril oder Mischungen daraus als Lösemittel verwendet.

35 Vorzugsweise wird ein inertes Lösemittel verwendet.

Die Konzentration des Lösemittels beträgt vorzugsweise 10 bis 90 Massen-%, besonders bevorzugt 20 bis 70 Massen-%, insbesondere 30 bis 60 Massen-%, jeweils bezogen auf die fertige Reaktionsmischung.

40 Das in dem erfundungsgemäßen Verfahren verwendete Nickel(II)-Ether-Addukt ist vorzugsweise wasserfrei und enthält in einer bevorzugten Ausführungsform ein Nickelhalogenid.

Als Nickelhalogenid kommen Nickelchlorid, Nickelbromid und Nickeliodid in Frage. Bevorzugt ist Nickelchlorid.

5 Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Nickel(II)-Ether-Addukt umfasst vorzugsweise einen sauerstoffhaltigen, schwefelhaltigen oder gemischten sauerstoff-schwefelhaltigen Ether. Dieser ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether, Di-n-propylether, Diisopropylether, Di-n-butylether, Di-sec-butylether, Ethylenglykoldialkylether, Diethylenglykoldialkylether und 10 Triethylenglykoldialkylether. Als Ethylenglykoldialkylether wird bevorzugt Ethylenglykoldimethylether (1,2-Dimethoxyethan, Glyme) und Ethylenglykoldiethylether verwendet. Als Diethylenglykoldialkylether wird bevorzugt Diethylenglykoldimethylether (Diglyme) verwendet. Als Triethylenglykoldialkylether wird bevorzugt Triethylenglykoldimethylether (Triglyme) verwendet.

15 20 25 In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des Nickel(II)chlorid-Ethylenglykoldimethylether-Addukts ($\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$), des Nickel(II)-chlorid-Dioxan-Addukts ($\text{NiCl}_2 \cdot \text{dioxan}$) und des Nickel(II)bromid-Ethylenglykoldimethylether-Addukts ($\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$) bevorzugt. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$, welches sich beispielsweise gemäß Beispiel 2 der DE 2 052 412 herstellen lässt. Dabei wird Nickelchlorid-Dihydrat in Gegenwart von 1,2-Dimethoxyethan mit Triethylorthoformiat als Dehydratisierungsmittel umgesetzt. Alternativ kann die Umsetzung auch mit Hilfe von Trimethylorthoformiat durchgeführt werden. $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dioxan}$ und $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$ lassen sich in analogen Reaktionen herstellen, wobei Dioxan statt 1,2-Dimethoxyethan bzw. Nickelbromid-Hydrat statt Nickelchlorid-Hydrat eingesetzt wird.

30 35 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Nickel(II)-Ether-Addukt dadurch hergestellt, dass man eine wässrige Lösung des Nickelhalogenids mit dem jeweiligen Ether und einem Verdünnungsmittel, gegebenenfalls unter Röhren, versetzt und anschließend Wasser und gegebenenfalls überschüssigen Ether entfernt. Das Verdünnungsmittel wird dabei bevorzugt aus der oben für die Komplexbildung geeigneten Gruppe von Lösemitteln gewählt. Die Entfernung von Wasser und gegebenenfalls überschüssigem Ether erfolgt vorzugsweise durch Destillation. Eine detaillierte Beschreibung der Nickel(II)-Ether-Addukt-Synthese folgt weiter unten.

40 Es ist möglich, das Nickel(II)-Ether-Addukt direkt in der so erhaltenen Lösung bzw. Suspension zur Herstellung der Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe zu verwenden. Alternativ kann das Addukt auch zunächst isoliert und gegebenenfalls getrocknet werden und zur Herstellung des Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexes wieder gelöst bzw. resuspendiert werden. Eine Isolierung des Adduktes aus der Suspension kann durch dem Fachmann an sich bekannte Verfahren erfolgen, wie Filtration, Zentrifugation, Sedimentation oder durch Hydrocyclone, wie beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia

of Industrial Chemistry, Unit Operation I, Vol. B2, VCH, Weinheim, 1988, in Kapitel 10, Seiten 10-1 bis 10-59, Kapitel 11, Seiten 11-1 bis 11-27 und Kapitel 12, Seiten 12-1 bis 12-61, beschrieben.

5 Liganden

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden phosphorhaltige Ligandeneingesetzt, die vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus mono- oder bidentaten Phosphinen, Phosphiten, Phosphiniten und Phosphoniten.

10

Diese phosphorhaltigen Liganden weisen vorzugsweise die Formel I auf:



15 Unter Verbindung I wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

Erfindungsgemäß sind X^1 , X^2 , X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung. Falls alle der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Einzelbindungen stehen, so stellt Verbindung I ein Phosphin der Formel $P(R^1R^2R^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

Falls zwei der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Einzelbindungen stehen und eine für Sauerstoff, so stellt Verbindung I ein Phosphinit der Formel $P(OR^1)(R^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(OR^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(R^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 weiter unten genannten Bedeutungen dar.

Falls eine der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für eine Einzelbindung steht und zwei für Sauerstoff, so stellt Verbindung I ein Phosphonit der Formel $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$ oder $P(OR^1)(R^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

In einer bevorzugten Ausführungsform sollten alle der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Sauerstoff stehen, so dass Verbindung I vorteilhaft ein Phosphit der Formel $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 weiter unten genannten Bedeutungen darstellt.

Erfindungsgemäß stehen R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander für gleiche oder unterschiedliche organische Reste. Als R^1 , R^2 und R^3 kommen unabhängig voneinander 40 Alkylreste, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Aryl-Gruppen, wie Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, oder Hydrocarbyl, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlen-

stoffatomen, wie 1,1'-Biphenol, 1,1'-Binaphthol in Betracht. Die Gruppen R¹, R² und R³ können miteinander direkt, also nicht allein über das zentrale Phosphor-Atom, verbunden sein. Vorzügsweise sind die Gruppen R¹, R² und R³ nicht miteinander direkt verbunden.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als Gruppen R¹, R² und R³ Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl und p-Tolyl in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen R¹, R² und R³ Phenyl-Gruppen sein.

10

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen R¹, R² und R³ o-Tolyl-Gruppen sein.

Als besonders bevorzugte Verbindungen I können solche der Formel I a

15



eingesetzt werden, wobei w, x, y und z eine natürliche Zahl bedeuten, und folgende Bedingungen gelten: w + x + y + z = 3 und w, z ≤ 2.

20

Solche Verbindungen I a sind z.B. (p-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)₂P, (m-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)₂P, (o-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)₂P, (p-Tolyl-O-)₂(Phenyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)₂(Phenyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)₂(Phenyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O)(Phenyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)P, (p-Tolyl-O-)₃P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)₂P, (o-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)₂P, (m-Tolyl-O-)₂(p-Toluyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)₂(p-Tolyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O)P, (m-Tolyl-O-)₃P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)₂P (o-Tolyl-O-)₂(m-Tolyl-O-)P, oder Gemische solcher Verbindungen.

Gemische enthaltend (m-Tolyl-O-)₃P, (m-Tolyl-O-)₂(p-Tolyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)₂P und (p-Tolyl-O-)₃P kann man beispielsweise durch Umsetzung eines Gemisches enthaltend m-Kresol und p-Kresol, insbesondere im Molverhältnis 2 : 1, wie es bei der destillativen Aufarbeitung von Erdöl anfällt, mit einem Phosphortrihalogenid, wie Phosphortrichlorid, erhalten.

35 In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform kommen als phosphorhaltige Liganden die in der DE-A 199 53 058 näher beschriebenen Phosphite der Formel I b in Betracht:



40

mit

5 R¹: aromatischer Rest mit einem C₁-C₁₈-Alkylsubstituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System,

10 R²: aromatischer Rest mit einem C₁-C₁₈-Alkylsubstituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,

15 R³: aromatischer Rest mit einem C₁-C₁₈-Alkylsubstituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,

20 R⁴: aromatischer Rest, der in o-, m- und p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, andere als die für R¹, R² und R³ definierten Substituenten trägt, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,

25 30 x : 1 oder 2,

y, z, p: unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 mit der Maßgabe, dass x+y+z+p = 3.

30 Bevorzugte Phosphite der Formel I b sind der DE-A 199 53 058 zu entnehmen. Als Rest R¹ kommen vorteilhaft o-Tolyl-, o-Ethyl-phenyl-, o-n-Propyl-phenyl-, o-Isopropyl-phenyl-, o-n-Butyl-phenyl-, o-sek-Butyl-phenyl-, o-tert-Butyl-phenyl-, (o-Phenyl)-Phenyl- oder 1-Naphthyl- Gruppen in Betracht.

35 40 Als Rest R² sind m-Tolyl-, m-Ethyl-phenyl-, m-n-Propyl-phenyl-, m-Isopropyl-phenyl-, m-n-Butyl-phenyl-, m-sek-Butyl-phenyl-, m-tert-Butyl-phenyl-, (m-Phenyl)-Phenyl- oder 2-Naphthyl- Gruppen bevorzugt.

Als Rest R³ kommen vorteilhaft p-Tolyl-, p-Ethyl-phenyl-, p-n-Propyl-phenyl-, p-Isopropyl-phenyl-, p-n-Butyl-phenyl-, p-sek-Butyl-phenyl-, p-tert-Butyl-phenyl- oder (p-Phenyl)-Phenyl-Gruppen in Betracht.

- 5 Rest R⁴ ist bevorzugt Phenyl. Vorzugsweise ist p gleich null. Für die Indizes x, y, z und p in Verbindung I b ergeben sich folgende Möglichkeiten:

x	y	z	p
1	0	0	2
1	0	1	1
1	1	0	1
2	0	0	1
1	0	2	0
1	1	1	0
1	2	0	0
2	0	1	0
2	1	0	0

Bevorzugte Phosphite der Formel I b sind solche, in denen p gleich null ist sowie R¹, R² und R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus o-Isopropyl-phenyl, m-Tolyl und p-Tolyl, und R⁴ Phenyl ist.

Besonders bevorzugte Phosphite der Formel I b sind solche, in denen R¹ der o-Isopropyl-phenyl-Rest, R² der m-Tolylrest und R³ der p-Tolylrest ist mit den in der vorstehenden Tabelle genannten Indizes; außerdem solche, in denen R¹ der o-Tolylrest, R² der m-Tolylrest und R³ der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; weiterhin solche, in denen R¹ der 1-Naphthylrest, R² der m-Tolylrest und R³ der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; außerdem solche, in denen R¹ der o-Tolylrest, R² der 2-Naphthylrest und R³ der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; und schließlich solche, in denen R¹ der o-Isopropyl-phenyl-Rest, R² der 2-Naphthylrest und R³ der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; sowie Gemische dieser Phosphite.

Phosphite der Formel I b können erhalten werden, indem man

20 a) ein Phosphortrihalogenid mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R¹OH, R²OH, R³OH und R⁴OH oder deren Gemische umsetzt unter Erhalt eines Dihalogenophosphorigsäuremonoesters,

25 b) den genannten Dihalogenophosphorigsäuremonoester mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R¹OH, R²OH, R³OH und R⁴OH oder deren Gemische umsetzt unter Erhalt eines Monohalogenophosphorigsäureesters und

30 c) den genannten Monohalogenophosphorigsäureester mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R¹OH, R²OH, R³OH und R⁴OH oder deren Gemische umsetzt unter Erhalt eines Phosphits der Formel I b.

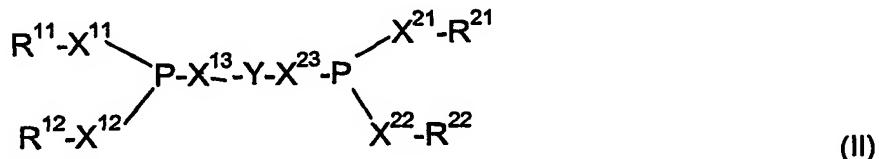
Die Umsetzung kann in drei getrennten Schritten durchgeführt werden. Ebenso können zwei der drei Schritte kombiniert werden, also a) mit b) oder b) mit c). Alternativ können alle der Schritte a), b) und c) miteinander kombiniert werden.

5 Dabei kann man geeignete Parameter und Mengen der Alkohole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R^1OH , R^2OH , R^3OH und R^4OH oder deren Gemische durch einige einfache Vorversuche leicht ermitteln.

Als Phosphortrihalogenid kommen grundsätzlich alle Phosphortrihalogenide, vorzugsweise solche, in denen als Halogenid Cl, Br, I, insbesondere Cl, eingesetzt wird, sowie deren Gemische in Betracht. Es können auch Gemische verschiedener gleich oder unterschiedlich halogensubstituierter Phosphine als Phosphortrihalogenid eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist PCl_3 . Weitere Einzelheiten zu den Reaktionsbedingungen bei der Herstellung der Phosphite I b und zur Aufarbeitung sind der 15 DE-A 199 53 058 zu entnehmen.

Die Phosphite I b können auch in Form eines Gemisches verschiedener Phosphite I b als Ligand verwendet werden. Ein solches Gemisch kann beispielsweise bei der Herstellung der Phosphite I b anfallen.

20 Es ist allerdings bevorzugt, dass der phosphorhaltige Ligand mehrzähnig, insbesondere zweizähnig ist. Daher weist der verwendete Ligand vorzugsweise die Formel II



25

auf, worin bedeuten

$X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$ unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung

30 R^{11}, R^{12} unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste

R^{21}, R^{22} unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste,

35

Y Brückengruppe

Unter Verbindung II wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform können X^{11} , X^{12} , X^{13} , X^{21} , X^{22} , X^{23} Sauerstoff darstellen. In einem solchen Fall ist die Brückengruppe Y mit Phosphit-Gruppen verknüpft.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X^{11} und X^{12} Sauerstoff und X^{13} eine Einzelbindung oder X^{11} und X^{13} Sauerstoff und X^{12} eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X^{11} , X^{12} und X^{13} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können X^{21} , X^{22} und X^{23} Sauerstoff oder X^{21} und X^{22} Sauerstoff und X^{23} eine Einzelbindung oder X^{21} und X^{23} Sauerstoff und X^{22} eine Einzelbindung oder X^{23} Sauerstoff und X^{21} und X^{22} eine Einzelbindung oder X^{21} Sauerstoff und X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung oder X^{21} , X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X^{21} , X^{22} und X^{23} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphonits, Phosphinit oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphonits, sein kann.

10 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X^{13} Sauerstoff und X^{11} und X^{12} eine Einzelbindung oder X^{11} Sauerstoff und X^{12} und X^{13} eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X^{11} , X^{12} und X^{13} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können X^{21} , X^{22} und X^{23} Sauerstoff oder X^{23} Sauerstoff und X^{21} und X^{22} eine Einzelbindung oder X^{21} Sauerstoff und X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung oder X^{21} , X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X^{21} , X^{22} und X^{23} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphonits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphonits, sein kann.

15 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X^{11} , X^{12} und X^{13} eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X^{11} , X^{12} und X^{13} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphins ist. In einem solchen Fall können X^{21} , X^{22} und X^{23} Sauerstoff oder X^{21} , X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X^{21} , X^{22} und X^{23} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphinit, sein kann.

20 Als Brückengruppe Y kommen vorzugsweise substituierte, beispielsweise mit C₁-C₄-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen in Betracht, vorzugsweise solche mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen im aromatischen System, insbesondere Pyrocatechol, Bis(phenol) oder Bis(naphthol).

Die Reste R¹¹ und R¹² können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste R¹¹ und R¹² Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

Die Reste R²¹ und R²² können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste R²¹ und R²² Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

15 Die Reste R¹¹ und R¹² können einzeln oder verbrückt sein. Auch die Reste R²¹ und R²² können einzeln oder verbrückt sein. Die Reste R¹¹, R¹², R²¹ und R²² können alle einzeln, zwei verbrückt und zwei einzeln oder alle vier verbrückt sein in der beschriebenen Art.

20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,723,641 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV und V in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,696 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI und VII, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 31 eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,821,378 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV und XV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 73 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,695 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V und VI, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 6 eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,981,772 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII und XIV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 66 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,127,567 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 29 eingesetzten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,020,516 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX und X, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 33 eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,959,135

genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 13 eingesetzten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,847,191 genannten Verbindungen der Formel I, II und III in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,523,453 genannten Verbindungen, insbesondere die dort in Formel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 und 21 dargestellten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 01/14392 genannten Verbindungen, vorzugsweise die dort in Formel V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXI, XXII, XXIII dargestellten Verbindungen, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 98/27054 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/13983 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/64155 genannten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 380 37 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 460 25 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 502 85 genannten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 502 86 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 102 071 65 genannten Verbindungen in Betracht. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen die in der US 2003/0100442 A1 genannten phosphorhaltigen Chelatliganden in Betracht.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen die in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung Aktenzeichen DE 103 50 999.2 vom 30.10.2003 genannten phosphorhaltigen Chelatliganden in Betracht.

Die beschriebenen Verbindungen I, I a, I b und II sowie deren Herstellung sind an sich bekannt. Als phosphorhaltiger Ligand können auch Mischungen, enthaltend mindestens zwei der Verbindungen I, I a, I b und II, eingesetzt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der phosphorhaltige Ligand des Nickel(0)-Komplexes und/oder der freie phosphorhaltige Ligand ausgewählt aus Tritolylphosphit, bidentaten phosphorhaltigen Chelatliganden, sowie den Phosphiten der Formel I b

5



worin R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus o-Isopropyl-phenyl, m-Tolyl und p-Tolyl, R^4 Phenyl ist; x gleich 1 oder 2 ist, und y , z , p unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind mit der Maßgabe, dass $x+y+z+p = 3$ ist; und deren Mischungen.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die Konzentration des Liganden in dem Lösemittel vorzugsweise 1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 80.Gew.-%.

15

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der zu verwendende Ligand auch in einer Ligandlösung vorliegen, die bereits als Katalysatorlösung in Hydrocyanierungsreaktionen eingesetzt wurde und an Nickel(0) abgereichert ist. Diese „Rück-Katalysatorlösung“ hat im Allgemeinen die folgende Zusammensetzung:

20

- 2 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% Pentennitrile,
- 0 bis 60 Gew.-%, insbesondere 0 bis 40 Gew.-% Adipodinitril,
- 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0 bis 5 Gew.-% andere Nitrile,
- 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 50 bis 90 Gew.-% phosphorhaltiger Ligand und
- 0 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0 bis 1 Gew.-% Nickel(0).

25

Der in der Rück-Katalysatorlösung enthaltene freie Ligand kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren somit wieder zu einem Nickel(0)-Komplex umgesetzt werden.

30

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Reduktionsmittel ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallen, die elektropositiver als Nickel sind, Metallalkylen, elektrischem Strom, komplexen Hydriden und Wasserstoff.

35

Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Reduktionsmittel ein Metall, das elektropositiver als Nickel ist, verwendet wird, so ist dieses Metall vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natrium, Lithium, Kalium, Magnesium, Calcium, Barium, Strontium, Titan, Vanadium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Zink, Cadmium, Aluminium, Gallium, Indium, Zinn, Blei und Thorium. Besonders bevorzugt sind hierbei Eisen

40

und Zink. Wird Aluminium als Reduktionsmittel verwendet, so ist es von Vorteil, wenn dieses durch Reaktion mit einer katalytischen Menge Quecksilber(II)-Salz oder Metallalkyl voraktiviert wird. Bevorzugt wird für die Voraktivierung Triethylaluminium in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 50 Mol.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Mol.-%, 5 verwendet. Das Reduktionsmetall ist vorzugsweise fein verteilt, wobei der Ausdruck „fein verteilt“ bedeutet, dass das Metall in einer Partikelgröße von weniger als 10 mesh, besonders bevorzugt weniger als 20 mesh, verwendet wird.

Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Reduktionsmittel ein Metall verwendet 10 wird, das elektropositiver ist als Nickel, so beträgt die Menge an Metall vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Reaktionsmasse.

Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Reduktionsmittel Metallalkyle verwendet werden, so handelt es sich bevorzugt um Lithiumalkyle, Natriumalkyle, Magnesiumalkyle, insbesondere Grignard-Reagenzien, Zinkalkyle oder Aluminiumalkyle. Besonders bevorzugt sind Aluminiumalkyle, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-isopropylaluminium oder Mischungen hiervon, insbesondere Triethylaluminium. Die Metallalkyle können in Substanz oder gelöst in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie Hexan, Heptan oder Toluol, eingesetzt werden.

20 Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren komplexe Hydride als Reduktionsmittel verwendet werden, so werden bevorzugt Metallaluminiumhydride, wie Lithiumaluminiumhydrid, oder Metallborhydride, wie Natriumborhydrid, eingesetzt.

25 Das molare Verhältnis der Redoxäquivalente zwischen der Nickel(II)-Quelle und dem Reduktionsmittel beträgt vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 100, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 50, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 5.

30 In dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die Dauer des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise 30 Minuten bis 24 Stunden, besonders bevorzugt 30 Minuten bis 10 Stunden, insbesondere 1 bis 3 Stunden.

35 Das molare Verhältnis zwischen Nickel(II)-Ether-Addukt und Ligand beträgt vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 100, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 3, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 2. Die Reduktion findet vorzugsweise bei einer Temperatur von 30 bis 90 °C, besonders bevorzugt 35 bis 80 °C, insbesondere 40 bis 70 °C, statt. Erfindungsgemäß ist es allerdings auch möglich, bei höheren Temperaturen zu arbeiten, wobei insbesondere bei der Verwendung von temperaturlabilen Liganden eine Umsetzung bei niedriger Temperatur empfehlenswert ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei beliebigem Druck durchgeführt werden. Aus praktischen Gründen sind Drücke zwischen 0.1 bar abs. und 5 bar abs., vorzugsweise 0.5 bar abs. und 1.5 bar abs., bevorzugt.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise unter Inertgas, beispielsweise Argon oder Stickstoff, durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Batchfahrweise oder kontinuierlich durchgeführt werden.

10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Verfahrensschritte:

15 (1) Herstellung einer Lösung oder Suspension des mindestens einen Nickel(II)-Ether-Addukts und des mindestens einen Liganden in einem Lösemittel unter Inertgas,

(2) Rühren der aus Verfahrensschritt (1) stammenden Lösung oder Suspension bei einer Temperatur von 20 bis 120 °C für einen Zeitraum von 1 Minute bis 24

20 Stunden zur Vorkomplexierung,

(3) Zugabe des Reduktionsmittels bei einer Temperatur von 20 bis 120 °C zu der aus Verfahrensschritt (2) stammenden Lösung oder Suspension,

25 (4) Rühren der aus Verfahrensschritt (3) stammenden Lösung oder Suspension bei einer Temperatur von 20 bis 120 °C.

Die Vorkomplexierungstemperaturen, Zugabetermineperaturen und Umsetzungstemperaturen können, jeweils unabhängig voneinander, 20 °C bis 120 °C betragen. Besonders bevorzugt sind bei der Vorkomplexierung, Zugabe und Umsetzung Temperaturen von 30 °C bis 80 °C.

Die Vorkomplexierungszeiträume, Zugabezeiträume und Umsetzungszeiträume können, jeweils unabhängig voneinander, 1 Minute bis 24 Stunden betragen. Der Vorkomplexierungszeitraum beträgt insbesondere 1 Minute bis 3 Stunden. Der Zugabezeitraum beträgt vorzugsweise 1 Minute bis 30 Minuten. Der Umsetzungszeitraum beträgt vorzugsweise 20 Minuten bis 5 Stunden.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren weist den Vorteil einer hohen Reaktivität des Nickel(II)-Ether-Addukts auf. Dadurch ist eine Umsetzung bereits bei niedrigen Temperaturen möglich. Außerdem ist die Verwendung eines Überschusses an Nickelsalz, so wie aus dem Stand der Technik bekannt, nicht notwendig. Darüber hinaus kann ein

Volumensatz bezüglich des Nickel(II)-Ether-Adduks und des Reduktionsmittels erzielt werden, was deren anschließende Abtrennung überflüssig macht. Aufgrund der hohen Reaktivität können Verhältnisse von Nickel : Ligand von bis zu 1 : 1 erhalten werden.

5 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe enthaltenden Lösungen sowie deren Verwendung in der Hydrocyanierung von Alkenen und von ungesättigten Nitrilen, insbesondere in der Hydrocyanierung von Butadien zur Herstellung einer Mischung von Pentennitrilen und der Hydrocyanierung von Pentennitrilen zu Adiponitril.

10 10 Die vorliegende Erfindung betrifft auch deren Verwendung in der Isomerisierung von Alkenen und von ungesättigten Nitrilen, insbesondere von 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Nickel(II)-Ether-Adduks. Dieses Nickel(II)-Ether-Addukt kann in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in dem zuvor beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen als Edukt verwendet werden. Dieses Verfahren zur Herstellung eines Nickel(II)-Ether-Adduks ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein wasserhaltiges Nickel(II)-halogenid mit einem Ether und einem Verdünnungsmittel, gegebenenfalls unter Rühren, versetzt und anschließend Wasser, das Verdünnungsmittel und gegebenenfalls überschüssigen Ether entfernt.

25 Das wasserhaltige Nickel(II)-halogenid und der Ether werden vorzugsweise über einen Zeitraum von 3 Minuten bis 24 Stunden, besonders bevorzugt 5 Minuten bis 3 Stunden, gerührt. Dabei können das Nickel(II)-halogenid und der Ether in Gegenwart eines Verdünnungsmittels gerührt werden. Alternativ ist es auch möglich, das Verdünnungsmittel erst nach dem Rühren zuzugeben.

30 Bei der Herstellung des Nickel(II)-Ether-Adduks wird das Wasser und gegebenenfalls überschüssiger Ether vorzugsweise durch eine azeotrope Destillation mit einem Verdünnungsmittel entfernt. Die azeotrope Destillation führt man vorzugsweise so durch, dass man Wasser aus einer Mischung, enthaltend wasserhaltiges Nickel(II)-halogenid, den Ether und das Verdünnungsmittel entfernt, wobei ein Verdünnungsmittel verwendet wird, dessen Siedepunkt im Falle der Nichtazeotrop-Bildung des Verdünnungsmittels mit Wasser unter den Druckbedingungen der nachfolgend genannten Destillation höher ist als der Siedepunkt von Wasser und das an diesem Siedepunkt des Wassers flüssig vorliegt oder das ein Azeotrop oder Heteroazeotrop mit Wasser unter den Druck- und Temperaturbedingungen der nachfolgend genannten Destillation bildet, und die Mischung, enthaltend das wasserhaltige Nickel(II)-halogenid, den Ether und das Verdünnungsmittel, unter Abtrennung von Wasser, gegebenenfalls überschüssigem Ether oder des genannten Azetrops oder des genannten Heteroazeotrops von dieser

Mischung und unter Erhalt einer wasserfreien Mischung, enthaltend das Nickel(II)-Ether-Addukt und das besagte Verdünnungsmittel, destilliert wird.

Bezüglich der einzusetzenden Nickelhalogenide und Ether wird auf obige Ausführungen zum erfundungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe verwiesen.

Wasserhaltiges Nickel(II)-halogenid ist ein Nickelhalogenid, welches ausgewählt ist aus der Gruppe von Nickelchlorid, Nickelbromid und Nickeliodid, das mindestens 2 Gew.-% Wasser enthält. Beispiele hierfür sind Nickelchlorid-Dihydrat, Nickelchlorid-Hexahydrat, eine wässrige Lösung von Nickelchlorid, Nickelbromid-Trihydrat, eine wässrige Lösung von Nickelbromid, Nickeliodid-Hydrate oder eine wässrige Lösung von Nickeliodid. Im Fall von Nickelchlorid werden bevorzugt Nickelchlorid-Hexahydrat oder eine wässrige Lösung von Nickelchlorid eingesetzt. Im Fall von Nickelbromid und Nickeliodid werden bevorzugt die wässrigen Lösungen eingesetzt. Besonders bevorzugt ist eine wässrige Lösung von Nickelchlorid.

Im Falle einer wässrigen Lösung ist die Konzentration des Nickel(II)-halogenids in Wasser an sich nicht kritisch. Als vorteilhaft hat sich ein Anteil des Nickel(II)-halogenids an der Gewichtssumme aus Nickel(II)-halogenid und Wasser von mindestens 0,01 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,25 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-% erwiesen. Als vorteilhaft hat sich ein Anteil des Nickel(II)-halogenids an der Gewichtssumme aus Nickel(II)-halogenid und Wasser im Bereich von höchstens 80 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 40 Gew.-% erwiesen. Aus praktischen Gründen ist es von Vorteil, einen Anteil von Nickelhalogenid in der Mischung aus Nickelhalogenid und Wasser nicht zu überschreiten, der unter den gegebenen Temperatur- und Druckbedingungen eine Lösung ergibt. Im Falle einer wässrigen Lösung von Nickelchlorid ist es daher aus praktischen Gründen von Vorteil, bei Raumtemperatur einen Anteil von Nickelhalogenid an der Gewichtssumme aus Nickelchlorid und Wassers von höchstens 31 % Gew.-% zu wählen. Bei höheren Temperaturen können entsprechend höhere Konzentrationen gewählt werden, die sich aus der Löslichkeit von Nickelchlorid in Wasser ergeben.

Der verwendete Ether ist vorzugsweise ein sauerstoffhaltiger, schwefelhaltiger oder gemischt sauerstoff-schwefelhaltiger Ether. Dieser ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether, Di-n-propylether, Diisopropylether, Di-n-butylether, Di-sec-butylether, Ethylenglykoldialkylether, Diethylenglykoldialkylether und Triethylenglykoldialkylether. Als Ethylenglykoldialkylether wird bevorzugt Ethylenglykoldimethylether (1,2-Dimethoxyethan, Glyme) und Ethylenglykol-diethylether verwendet. Als Diethylenglykoldialkylether wird bevorzugt Diethylenglykol-diethylether verwendet. Als Diethylenglykoldialkylether wird bevorzugt Diethylenglykol-

dimethylether (Diglyme) verwendet. Als Triethylengykoldialkylether wird bevorzugt Triethylengykoldimethylether (Triglyme) verwendet.

Das Verhältnis von Nickelhalogenid zu verwendetem Ether beträgt vorzugsweise 1 : 1

5 bis 1 : 1.5, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 1.3.

Die Ausgangsmischung für die Azeotropdestillation kann aus wasserhaltigem Nickel(II)-halogenid und Ether bestehen. Die Ausgangsmischung kann neben wasserhaltigem Nickel(II)-halogenid und Ether weitere Bestandteile enthalten, wie ionische oder 10 nichtionische, organische oder anorganische Verbindungen, insbesondere solche, die mit der Ausgangsmischung homogen einphasig mischbar oder in der Ausgangsmischung löslich sind.

Die Druckbedingungen für die nachfolgende Destillation sind an sich nicht kritisch. Als 15 vorteilhaft haben sich Drücke von mindestens 10^4 MPa, vorzugsweise mindestens 10^3 MPa, insbesondere mindestens $5 \cdot 10^3$ MPa erwiesen. Als vorteilhaft haben sich Drücke von höchstens 1 MPa, vorzugsweise höchstens $5 \cdot 10^1$ MPa, insbesondere höchstens $1,5 \cdot 10^1$ MPa erwiesen.

20 In Abhängigkeit von den Druckbedingungen und der Zusammensetzung des zu destillierenden Gemischs stellt sich dann die Destillationstemperatur ein. Bei dieser Temperatur liegt das Verdünnungsmittel vorzugsweise flüssig vor. Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff Verdünnungsmittel sowohl ein einzelnes Verdünnungsmittel wie auch ein Gemisch aus Verdünnungsmitteln verstanden, wobei sich im 25 Falle eines solchen Gemischs die in der vorliegenden Erfindung genannten physikalischen Eigenschaften auf dieses Gemisch beziehen.

Weiterhin weist das Verdünnungsmittel unter diesen Druck- und Temperaturbedingungen vorzugsweise einen Siedepunkt auf, der im Falle der Nichtazeotrop-Bildung des 30 Verdünnungsmittels mit Wasser höher als der von Wasser liegt, vorzugsweise um mindestens 5 °C, insbesondere mindestens 20 °C, und vorzugsweise höchstens 200 °C, insbesondere höchstens 100 °C.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man Verdünnungsmittel einsetzen, die mit 35 Wasser ein Azeotrop oder Heteroazeotrop bilden. Die Menge an Verdünnungsmittel gegenüber der Menge an Wasser in dem Gemisch ist an sich nicht kritisch. Vorteilhaft sollte man mehr flüssiges Verdünnungsmittel einsetzen als den durch die Azeotropie abzudestillierenden Mengen entspricht, so dass Überschüssiges Verdünnungsmittel als Sumpfprodukt verbleibt.

Setzt man ein Verdünnungsmittel ein, das mit Wasser kein Azeotrop bildet, so ist die Menge an Verdünnungsmittel gegenüber der Menge an Wasser in dem Gemisch an sich nicht kritisch.

5 Das eingesetzte Verdünnungsmittel ist dabei insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Nitrilen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Mischungen der zuvor genannten Lösemittel. Bezuglich der organischen Nitrile werden vorzugsweise Acetonitril, Propionitril, n-Butyronitril, n-Valeronitril, Cyanocyclopropan, Acrylnitril, Crotonitril, Allylcyanid, cis-2-Pentennitril, 10 trans-2-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, trans-3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-3-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Ethylsuccinnitril, Adipodinitril, Methylglutarnitril oder Mischungen davon verwendet. Bezuglich der aromatischen Kohlenwasserstoffe können vorzugsweise Benzol, Toluol, o-Xylool, m-Xylool, p-Xylool oder Mischungen davon verwendet werden. Aliphatische Kohlenwasserstoffe können vorzugsweise aus der Gruppe der linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Cycloaliphaten, wie Cyclohexan oder Methylcyclohexan, oder Mischungen davon gewählt werden. Besonders bevorzugt werden cis-3-Pentennitril, trans-3-Pentennitril, Adipodinitril, Methylglutarnitril oder Mischungen daraus als Lösemittel verwendet.

15 20 Setzt man als Verdünnungsmittel ein organisches Nitril bzw. Mischungen, enthaltend mindestens ein organisches Nitril ein, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Menge an Verdünnungsmittel so zu wählen, dass in der fertigen Mischung der Anteil des Nickel(II)-halogenids an der Gewichtssumme aus Nickel(II)-halogenid und Verdünnungsmittel mindestens 0,05 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 1 Gew.-% beträgt.

Setzt man als Verdünnungsmittel ein organisches Nitril bzw. Mischungen, enthaltend mindestens ein organisches Nitril ein, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Menge an Verdünnungsmittel so zu wählen, dass in der fertigen Mischung der Anteil des Nickel(II)-halogenids an der Gewichtssumme aus Nickel(II)-halogenid und Verdünnungsmittel höchstens 50 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-% beträgt.

30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10100 10105 10110 10115 10120 10125 10130 10135 10140 10145 10150 10155 10160 10165 10170 10175 10180 10185 10190 10195 10200 10205 10210 10215 10220 10225 10230 10235 10240 10245 10250 10255 10260 10265 10270 10275 10280 10285 10290 10295 10300 10305 10310 10315 10320 10325 10330 10335 10340 10345 10350 10355 10360 10365 10370 10375 10380 10385 10390 10395 10400 10405 10410 10415 10420 10425 10430 10435 10440 10445 10450 10455 10460 10465 10470 10475 10480 10485 10490 10495 10500 10505 10510 10515 10520 10525 10530 10535 105

nungsmittel zugegeben. Dadurch kann die Bildung eines verfahrenstechnisch schwer zu handhabenden, schmierigen Feststoffs im Wesentlichen vermieden werden.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Verdün-

5 nungsmittel identisch zu dem Lösemittel, das in dem oben beschriebenen erfindungs-
gemäßen Verfahren zur Herstellung des Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexes verwen-
det wird.

Die Destillationstemperatur der azeotropen Destillation hängt im Wesentlichen von

10 dem verwendeten Ether und von dem verwendeten Verdünnungsmittel ab. In einem
System, bei dem 1,2-Dimethoxyethan als Ether und 3-Pentennitril als Verdünnungsmit-
tel verwendet wird, beträgt die Sumpftemperatur beispielsweise 110 bis 160 °C bei der
azeotropen Destillation unter Normaldruck. Im gleichen System ist es auch möglich, die
15 azeotrope Destillation unter verminderem Druck durchzuführen. Beispielsweise ist es
möglich, 1,2-Dimethoxyethan und Wasser bei einem Druck von 150 mbar und einer
Sumpftemperatur von 80 °C zu entfernen.

Im Falle von Pentennitril als Verdünnungsmittel kann man die Destillation vorzugswei-

20 se bei einem Druck von höchstens 200 kPa, vorzugsweise höchstens 100 kPa, insbe-
sondere höchstens 50 kPa, besonders bevorzugt höchstens 20 kPa, durchführen.

Im Falle von Pentennitril als Verdünnungsmittel kann man die Destillation vorzugswei-
se bei einem Druck von mindestens 1 kPa, vorzugsweise mindestens 5 kPa, beson-
ders bevorzugt 10 kPa, durchführen.

25 Durch die Wahl geeigneter Verfahrensbedingungen kann dabei die Bildung unter-
schiedlicher Nickel(II)-Ether-Addukte gesteuert werden. Beispielsweise wird in einem
System aus Nickel(II)-chlorid, 1,2-Dimethoxyethan und 3-Pentennitril bei einer Destilla-
tion bei Normaldruck und folglich bei erhöhter Temperatur $\text{NiCl}_2 \cdot 0,5 \text{ dme}$ erhalten,
30 während bei einer Destillation im Vakuum und somit bei niedrigeren Temperaturen
 $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ erhalten wird.

Die Destillation kann vorteilhaft durch einstufige Verdampfung, bevorzugt durch frak-
tionierte Destillation in einer oder mehreren, wie 2 oder 3 Destillationsapparaturen

35 erfolgen. Dabei kommen für die Destillation hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie
sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ed., Vol.
7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbo-
denkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen, Füllkörperkolonnen, Kolon-
nen mit Seitenabzug oder Trennwandkolonnen.

40 Das Verfahren kann in Batchfahrweise oder kontinuierlich durchgeführt werden.

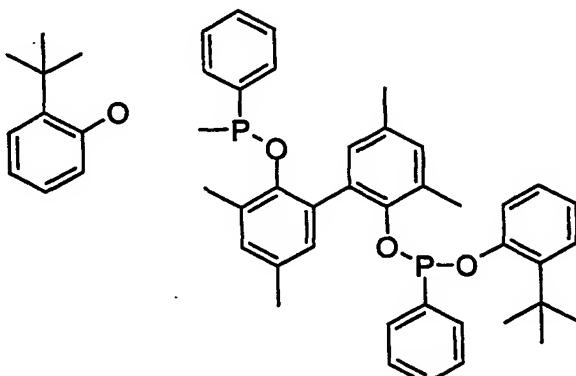
Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von Nickel(II)-chlorid-Addukten mit 1,2-Dimethoxyethan und Dioxan.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Bei den Beispielen zur Komplexsynthese wurde als Chelatligand-Lösung eine Lösung des Chelatphosphonits 1

5



1

in 3-Pentennitril (65 Gew.-% Chelat, 35 Gew.-% 3-Pentennitril) eingesetzt.

10 Zur Bestimmung des Umsatzes wurden die hergestellten Komplexlösungen auf ihren Gehalt an aktivem, komplexierten Ni(0) untersucht. Hierzu wurden die Lösungen mit Tri(m/p-tolyl)phosphit (typischerweise 1 g Phosphit pro 1 g Lösung) versetzt und ca. 30 Min bei 80 °C gehalten, um eine vollständige Umkomplexierung zu erzielen. Anschließend wurde für die elektrochemische Oxidation in einer cyclovoltammetrischen Messapparatur die Strom-Spannungs-Kurve in ruhender Lösung gegen eine Referenzelektrode gemessen, der der Konzentration proportionale Peakstrom ermittelt und über eine Kalibrierung mit Lösungen bekannter Ni(0)-Konzentrationen der Ni(0)-Gehalt der Testlösung – korrigiert um die nachträgliche Verdünnung mit Tri(m/p-tolyl)phosphit – bestimmt. Die in den Beispielen genannten Ni(0)-Werte geben den nach dieser Methode bestimmten Gehalt an Ni(0) in Gew.-% bezogen auf die gesamte Reaktionslösung an.

15

20

In den Beispielen 1-9 wurde Zinkpulver als Reduktionsmittel eingesetzt:

Beispiel 1:

25 In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 18.3 g (83 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ in 13 g 3-Pentennitril und 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) suspendiert und 15 Min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 50 °C wurden 8 g Zn-Pulver (122 mmol, 1.4 Äq.) zugegeben und 3 h bei 50 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 3.0 % (86 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 2:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurden nur 7.2 g Zn (110 mmol, 1.3 Äq.) zugesetzt. Nach 3.5 h wurde ein Ni(0)-Wert von 3.3 % (94 % Umsatz) gemessen.

5

Beispiel 3:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurden nur 6 g Zn (91 mmol, 1.1 Äq.) zugesetzt. Nach 12 h wurde ein Ni(0)-Wert von 3.1 % (89 % Umsatz) gemessen.

10

Beispiel 4:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurden nur 17.4 g $\text{NiCl}_2\text{-dme}$ (79 mmol) eingesetzt, und es wurde die Temperatur vor der Zugabe des Zn-Pulvers auf 30 °C gesenkt. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 3.0 % (90 % Umsatz) gemessen.

15

Beispiel 5:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurden Ligand und Nickelsalz bei einer Temperatur von nur 60 °C vorgerührt. Anschließend wurde die Temperatur vor der Zugabe des Zn-Pulvers auf 40 °C gesenkt. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 2.8 % (80 % Umsatz) gemessen.

20

Beispiel 6:

In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 9.1 g (41 mmol) $\text{NiCl}_2\text{-dme}$ in 25 13 g 3-Pentennitril und 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) suspendiert und 15 Min bei 40 °C gerührt. Es wurden 4 g Zn-Pulver (61 mmol, 1.4 Äq.) zugegeben und 4 h bei 40 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.8 % (94 % Umsatz) gemessen.

30

In einem 4-l-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 367 g (1.67 mol) $\text{NiCl}_2\text{-dme}$ in 260 g 3-Pentennitril und 2000 g Chelatlösung (1.72 mol Ligand) bei 50 °C suspendiert. Anschließend wurden 120 g Zn-Pulver (1.84 mol, 1.1 Äq.) in 30-g-Portionen zugegeben und der Ansatz 4 h bei 50-55 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 3.44 % (96 % Umsatz) gemessen.

35

Beispiel 7:

In einem 250-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 9.2 g (42 mmol) $\text{NiCl}_2\text{-dme}$ in 25 g Adipodinitril und 50 g Chelatlösung (43 mmol Ligand) suspendiert und 15 Min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 30 °C wurden 3 g Zn-Pulver (46 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben und 5 h bei 50 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 2.6 % (93 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 9:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 8 durchgeführt, jedoch wurde vor Zugabe des Zn-Pulvers die Temperatur auf 50 °C abgesenkt. Nach 5 h wurde ein Ni(0)-Wert von 2.4 % (86 % Umsatz) gemessen.

5

In den Beispielen 10-13 wurde als Reduktionsmittel Eisenpulver verwendet.

Beispiel 10:

In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 18.3 g (83 mmol) $\text{NiCl}_2\text{-dme}$ in 10 13 g 3-Pentennitril und 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) suspendiert und 15 Min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 30 °C wurden 5.3 g Fe-Pulver (95 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben und 4 h bei 30 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 2.8 % (79 % Umsatz) gemessen.

15 **Beispiel 11:**

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 10 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur vor der Zugabe des Fe-Pulvers auf 60 °C gesenkt. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 3.0 % (84 % Umsatz) gemessen.

20 **Beispiel 12:**

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 10 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur bei Zugabe des Fe-Pulvers bei 80 °C gehalten. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 2.2 % (62 % Umsatz) gemessen.

25 **Beispiel 13:**

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 10 durchgeführt, jedoch wurden nur 4.5 g Fe-Pulver (81 mmol, 0.98 Äq.) zugegeben. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 2.4 % (67 % Umsatz) gemessen.

30 Im Beispiel 14 wurde als Reduktionsmittel Et_3Al eingesetzt.**Beispiel 14:**

In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 6.4 g (29 mmol) $\text{NiCl}_2\text{-dme}$ in 67.3 g Chelatlösung (58 mmol Ligand) suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 20.1 g einer 25%igen Lösung von Triethylaluminium in Toluol (44 mmol) langsam zudosiert. Nach Aufwärmen der Lösung auf Raumtemperatur wurde noch 4 h gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.8 % (99 % Umsatz) gemessen.

In den Beispielen 15-17 wurde als Nickelquelle Nickelbromid-DME-Addukt eingesetzt.

Beispiel 15:

In einem 250-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 8.9 g (29 mmol) $\text{NiBr}_2\text{-dme}$ in 4.3 g 3-Pentennitril und 33 g Chelatlösung (29 mmol Ligand) gelöst und 10 Min bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf 25°C wurden 2.4 g Zn-Pulver (37 mmol, 1.25 Äq.)

5 zugegeben und 4 h bei 25°C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 2.8 % (81 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 16:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 13 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur

10 vor der Zugabe des Zn-Pulvers auf 30°C gesenkt. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 2.4 % (69 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 17:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 13 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur

15 vor der Zugabe des Zn-Pulvers auf 45°C gesenkt. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 2.5 % (72 % Umsatz) gemessen.

Bei den Beispielen 18-20 wurde als Ligandlösung eine „Rück-Katalysatorlösung“ ein-

gesetzt, die bereits als Katalysatorlösung in Hydrocyanierungsreaktionen eingesetzt 20 und stark an Ni(0) abgereichert worden war. Die Zusammensetzung der Lösung beträgt ca. 20 Gew.-% Pentennitrile, ca. 6 Gew.-% Adipodinitril, ca. 3 Gew.-% andere Nitrile, ca. 70 Gew.-% Ligand (bestehend aus einer Mischung von 40 Mol-% Chelatphosphonit 1 und 60 Mol-% Tri(m/p-tolyl)phosphit) und einem Nickel(0)-Gehalt von nur noch 0.8 Gew.-%.

25

Beispiel 18:

In einem 250-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 9.1 g (41 mmol) $\text{NiCl}_2\text{-dme}$ in 24 g 3-Pentennitril suspendiert, mit 100 g Rück-Katalysatorlösung versetzt und 15 Min bei 60 °C gerührt. Anschließend wurden 3.4 g Zn-Pulver (61 mmol, 1.5 Äq.) zugegeben

30 und 4 h bei 60 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.25 % (entsprechend einem Verhältnis von P : Ni von 6.5 : 1) gemessen.

Beispiel 19:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 18 durchgeführt, jedoch wurden nur 2.8 g Zn-

35 Pulver (43 mmol, 1.1 Äq.) eingesetzt. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 1.2 % (entsprechend einem Verhältnis von P : Ni von 6.7 : 1) gemessen.

Beispiel 20:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 18 durchgeführt, jedoch wurden nur 3.1 g

40 (15 mmol) $\text{NiCl}_2\text{-dme}$ und 1 g Zn-Pulver (15 mmol, 1.0 Äq.) eingesetzt. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 1.2 % (entsprechend einem Verhältnis von P : Ni von 6.7 : 1) gemessen.

In den Beispielen 21 bis 23 wurde als Ligand Tri(m/p-tolylphosphit) eingesetzt.

Beispiel 21:

5 In einem 250-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 10.0 g (45.5 mmol) $\text{NiCl}_2\text{-dme}$ in 52 g 3-Pentennitril suspendiert, mit 64.2 g (182 mmol) Tri(m/p-tolylphosphit) versetzt und 5 Min bei 50 °C gerührt. Anschließend wurden 3.3 g Zn-Pulver (50 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben und 4 h bei 50 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.6 % (75 % Umsatz) gemessen.

10

Beispiel 22:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 21 durchgeführt, jedoch wurden 73 g 3-Pentennitril und 96.2 g (96 mmol) Tri(m/p-tolylphosphit) eingesetzt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.1 % (75 % Umsatz) gemessen.

15

Beispiel 23:

In einem 250-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 5.0 g (22.8 mmol) $\text{NiCl}_2\text{-dme}$ in 100 g 3-Pentennitril suspendiert, mit 144.4 g (410 mmol) Tri(m/p-tolylphosphit) versetzt und 5 Min bei 50 °C gerührt. Anschließend wurden 1.7 g Zn-Pulver (25 mmol, 1.1 Äq.)

20 zugegeben und 4 h bei 50 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 0.5 % (98 % Umsatz) gemessen.

In den Beispielen 24 und 25 wurde ein nach Beispiel 33 hergestelltes $\text{NiCl}_2\text{-DME-Addukt}$ eingesetzt.

25

Beispiel 24:

Ein nach Beispiel 33 hergestelltes $\text{NiCl}_2\text{-dme-Addukt}$ (83 mmol Ni) wurde in 13 g 3-Pentennitril resuspendiert und mit 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) versetzt. Anschließend wurden bei 50 °C 8 g Zn-Pulver (122 mmol, 1.5 Äq.) zugegeben und der Ansatz 2.5 h bei ca. 55 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 2.2 % (63 % Umsatz) ermittelt, der sich auch nach 4 h bei 50-55 °C nicht erhöhte.

Beispiel 25:

Ein nach Beispiel 33 hergestelltes $\text{NiCl}_2\text{-dme-Addukt}$ (41 mmol Ni) wurde in 3 g 3-

35 Pentennitril resuspendiert, mit 50 g Chelatlösung (43 mmol Ligand) versetzt und 10 Min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurden bei 80 °C 4 g Zn-Pulver (61 mmol, 1.5 Äq.) zugegeben und der Ansatz 4 h bei ca. 80 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 2.6 % (71 % Umsatz) ermittelt.

40 Im Beispiel 26 wurde ein nach Beispiel 32 hergestelltes $\text{NiCl}_2\text{-0.5dme-Addukt}$ eingesetzt.

Beispiel 26:

Ein nach Beispiel 32 hergestelltes $\text{NiCl}_2 \cdot 0.5\text{dme}$ -Addukt (83 mmol Ni) wurde in 26 g 3-Pentennitril resuspendiert und mit 200 g Chelatlösung (172 mmol Ligand) versetzt.

Anschließend wurden bei 40 °C 7 g Zn-Pulver (107 mmol, 1.3 Äq.) zugegeben und der

5 Ansatz 1 h bei 40 °C gerührt. Da keine Exothermie und Farbänderung beobachtet wurde, wurde der Ansatz auf 80 °C erwärmt und 4 h gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.2 % (63 % Umsatz) ermittelt.

Im Beispiel 27 wurde die nach Beispiel 34 hergestellte Suspension von $\text{NiCl}_2 \cdot 0.5\text{dme}$ in

10 3-Pentennitril eingesetzt.

Beispiel 27:

Die nach Beispiel 34 hergestellte Suspension von $\text{NiCl}_2 \cdot 0.5\text{dme}$ -Addukt (815 mmol Ni) in 3-Pentennitril wurde mit 1000 g Chelatlösung (860 mmol Ligand) versetzt und einige

15 Stunden bei 60-70 °C gerührt bis eine homogene Suspension entstanden war.

Anschließend wurde auf 50 °C abgekühlt, insgesamt 65 g Zn-Pulver (994 mmol,

1.2 Äq.) in vier Portionen zugegeben, der Ansatz auf 80 °C erwärmt und 4 h gerührt.

Dabei wurde eine homogene, klare Lösung erhalten. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 2.7 % (96 % Umsatz) ermittelt.

20

In den Beispielen 28-31 wird die Synthese des NiCl_2 -Dioxan-Adduktes und dessen Einsatz in der Komplexsynthese beschrieben.

Beispiel 28:

25 In einem 250-ml-Kolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden 73 g $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (440 mmol) in 189 g 1,4-Dioxan (2.15 mol, 4.8 Äq.) suspendiert und mit 104 g Trimethylorthoformiat (980 mmol, 2.2 Äq.) versetzt. Der Ansatz wurde auf 65 °C erhitzt und 3.5 h refluxiert. Anschließend wurde die gelbe Suspension nach Abkühlen über eine Umkehrfritte abgesaugt und der Rückstand im Aronstrom getrocknet. Nach anschließendem Trocknen im Ölpumpenvakuum wurden 95 g NiCl_2 -dioxan (99 %) als gelbes Pulver erhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie NiCl_2 -dioxan [%]	Gefunden [%]
Ni	26.9	26.3
Cl	32.6	32.8
C	22.1	16.6
H	3.7	4.5
O	14.7	19.5

Anmerkung zur Analytik: Kationen können den Sauerstoffwert verfälschen.

Beispiel 29:

In einem 250-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 9.2 g (42 mmol) $\text{NiCl}_2\text{-dioxan}$ in 25 g 3-Pentennitril und 50 g Chelatlösung (43 mmol Ligand) suspendiert und 15 Min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurden 3 g Zn-Pulver (46 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben und 4 h bei 80 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 2.2 % (79 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 30:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 29 durchgeführt, jedoch wurde vor Zugabe des Zn-Pulvers auf 50 °C abgekühlt. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 2.2 % (79 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 31:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 29 durchgeführt, jedoch wurde vor Zugabe des Zn-Pulvers auf 30 °C abgekühlt. Nach 3.5 h wurde ein Ni(0)-Wert von 2.0 % (71 % Umsatz) gemessen.

In den Vergleichsbeispielen 1-4 wurde kommerziell erhältliches, wasserfreies Nickelchlorid als Nickelquelle eingesetzt:

20

Vergleichsbeispiel 1:

In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 11 g (85 mmol) NiCl_2 in 13 g 3-Pentennitril suspendiert, mit 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) versetzt und 15 Min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurden 8 g Zn-Pulver (122 mmol, 1.4 Äq.) zugegeben und 4 h bei 40 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 0.05 % (1 % Umsatz) gemessen.

25

Vergleichsbeispiel 2:

Es wurde eine Reaktion analog Vergleichsbeispiel 1 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur bei der Zugabe des Zn-Pulvers bei 80 °C gehalten. Nach 5 h wurde ein Ni(0)-Wert von 0.4 % (10 % Umsatz) gemessen.

30

Vergleichsbeispiel 3:

In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 11 g (85 mmol) NiCl_2 in 13 g 3-Pentennitril suspendiert, mit 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) versetzt und 15 Min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 60 °C wurden 5.3 g Zn-Pulver (95 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben und 10 h bei 60-65 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 0.16 % (4 % Umsatz) gemessen.

Vergleichsbeispiel 4:

Es wurde eine Reaktion analog Vergleichsbeispiel 3 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur bei der Zugabe des Fe-Pulvers bei 80 °C gehalten. Nach 10 h wurde ein Ni(0)-Wert von 0.4 % (10 % Umsatz) gemessen.

5

In den Beispielen 32-35 wird die Synthese des Nickelchlorid-DME-Adduktes beschrieben:

Beispiel 32:

10 In einer 500-ml-Rührapparatur mit Wasserauskreiser wurden 19.4 g (82 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 20 g Wasser gelöst, mit 11.1 g (123 mmol, 1.5 Äq.) 1,2-Dimethoxyethan versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurden ca. 150 ml 3-Pentennitril zugegeben und bei Normaldruck unter Rückfluss das Wasser ausgekreist (Sumpftemperatur 110-116 °C). Nach ca. 30 Min. wurden 36 ml Wasserphase (mit abdestilliertem Überschuss DME) erhalten. Der Rückstand, ein gelber, breiiger Feststoff, wurde dann fast bis zur Trockene eingeengt, eine kleine Probe entnommen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

15

Elementaranalyse:

	Theorie $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ [%]	Gefunden [%]	Theorie $\text{NiCl}_2 \cdot 0.5\text{dme}$
Ni	26.7	33	33.6
Cl	32.3	40.8	40.6
C	21.9	11.7	13.7
H	4.6	2.4	2.9
O	14.6	8.5	9.1

20

Beispiel 33:

In einer 250-ml-Rührapparatur mit Wasserauskreiser wurden 19.7 g (83 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 20 g Wasser gelöst, mit 11.3 g (125 mmol, 1.5 Äq.) 1,2-Dimethoxyethan und 100 g 3-Pentennitril versetzt und die zweiphasige Mischung bei Raumtemperatur 25 3 d gerührt. Anschließend wurde bei ca. 150 mbar auf Rückfluss erhitzt (Sumpf max. 80°C) und das Wasser ausgekreist (30.5 g Wasserphase). Nachdem kein Wasser mehr erhalten wurde, wurde der Ansatz bis zur Trockene eingeengt. Eine kleine Probe wurde entnommen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Elementaranalyse:

	Theorie $\text{NiCl}_2\text{-dme}$ [%]	Gefunden [%]
Ni	26.7	28.5
Cl	32.3	35.9
C	21.9	21.0
H	4.6	3.0
O	14.6	6.8

Anmerkung zur Analytik: Kationen können den Sauerstoffwert verfälschen.

Beispiel 34:

5 In einer 2-l-Rührapparatur mit Wasserauskreiser wurden 135 g (815 mmol) $\text{NiCl}_2\text{-}2\text{H}_2\text{O}$ in 212 g (2.35 mol, 2.9 Äq.) 1,2-Dimethoxyethan und 500 g 3-Pentennitril suspendiert. Anschließend wurde bei Normaldruck unter Rückfluss das Wasser und der Überschuss DME ausgekreist. Es wurde eine sehr dickflüssige, teils inhomogene Suspension in 3-Pentennitril erhalten.

10

Beispiel 35:

In einem Erlenmeyerkolben wurden 98.5 g (410 mmol) $\text{NiCl}_2\text{-}6\text{H}_2\text{O}$ in 100 g Wasser gelöst, mit 56.5 g (630 mmol, 1.5 Äq.) 1,2-Dimethoxyethan versetzt und bei Raumtemperatur einige Stunden gerührt (Lösung 1).

15

In einer 1-l-Rührapparatur mit Wasserauskreiser wurden 350 g 3-Pentennitril bei 150 mbar auf Rückfluss erwärmt. Anschließend wurde zu dem refluxierenden 3-Pentennitril Lösung 1 gerade so schnell zugetropft wie im Wasserauskreiser das Wasser der Reaktionsmischung entzogen wurde. Es wurde eine feine, über mehrere

20 Tage stabile Suspension erhalten.

Es wurde von der Suspension eine kleine Probe (ca. 70 g) entnommen, abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

25 Elementaranalyse:

	Theorie $\text{NiCl}_2\text{-dme}$ [%]	Gefunden [%]	Theorie $\text{NiCl}_2\text{-}0.5\text{dme}$
Ni	26.7	33	33.6
Cl	32.3	40.1	40.6
C	21.9	6.2	13.7
H	4.6	2.9	2.9
O	14.6	16.7	9.1

Anmerkung zur Analytik: Kationen können den Sauerstoffwert verfälschen.

Vergleichsbeispiel 5 beschreibt den Syntheseversuch von $\text{NiCl}_2\text{-dme}$ aus NiCl_2 und DME.

Vergleichsbeispiel 5:

In einer 250-ml-Rührapparatur wurden unter Argon 25.9 g kristallwasserfreies Nickelchlorid in 83 g 1,2-Dimethoxyethan suspendiert und unter Rückfluss 10 Stunden zum

5 Sieden erhitzt. Anschließend wurde über eine Umkehrfritte abfiltriert, über Nacht im Argonstrom getrocknet und anschließend im Ölpumpenvakuum bei 30-40 °C nachgetrocknet. Es wurden 26.5 g Rückstand erhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie NiCl ₂ ·dme [%]	Gefunden [%]
Ni	26.7	33
Cl	32.3	39.9
C	21.9	11.4
H	4.6	2.9
O	14.6	11.5

10

Im Beispiel 36 wird die Synthese des Nickelchlorid-Dioxan-Adduktes beschrieben:

Beispiel 36:

In einem Erlenmeyerkolben wurden 49.3 g (207 mmol) NiCl₂·6H₂O in 50 g Wasser 15 gelöst, mit 27.8 g (316 mmol, 1.5 Äq.) 1,4-Dioxan versetzt und bei Raumtemperatur 2 Stunden gerührt (Lösung 1).

In einer 250-ml-Rührapparatur mit Wasserauskreiser wurden 350 g 3-Pentennitrit bei 20 Normaldruck auf Rückfluss erwärmt. Anschließend wurde zu dem refluxierenden 3-Pentennitrit Lösung 1 gerade so schnell zugetropft wie im Wasserauskreiser das Wasser der Reaktionsmischung entzogen wurde. Es wurde eine feine Suspension erhalten.

25 Es wurde von der Suspension eine kleine Probe entnommen, abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Elementaranalyse:

	Theorie NiCl ₂ dioxan [%]	Gefunden [%]	Theorie NiCl ₂ ·0.75 dioxan
Ni	27.0	28.5	30.0
Cl	32.6	34.3	36.2
C	22.1	16.4	18.4
H	3.7	3.5	3.1
O	14.7	12.3	12.3

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexes enthaltend mindestens ein Nickel-Zentralatom und mindestens einen phosphorhaltigen Liganden, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Nickel(II)-Ether-Addukt in Gegenwart mindestens eines phosphorhaltigen Liganden reduziert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Nickel(II)-Ether-Addukt hergestellt wird, indem man ein Nickelhalogenid in Wasser löst, mit einem Ether und einem organischen Nitril, gegebenenfalls unter Rühren, versetzt und anschließend Wasser und gegebenenfalls Ether entfernt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Nickel(II)-Ether-Addukt einen Ether enthält, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether, Diisopropylether, Dibutylether, Ethylenglykoldialkylether, Diethylenglykoldialkylether und Triethylenglykoldialkylether.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine phosphorhaltige Ligand ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phosphinen, Phosphiten, Phosphiniten und Phosphoniten.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphorhaltige Ligand zweizähnig ist.
- 25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphorhaltige Ligand aus einer Ligandlösung stammt, die als Katalysatorlösung bereits in Hydrocyanierungsreaktionen verwendet wurde.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metallen, die elektrpositiver als Nickel sind, Metallalkylen, elektrischem Strom, komplexen Hydriden und Wasserstoff.
- 35 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt wird, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus organischen Nitrilen, aromatischen oder aliphatischen Kohlenwassertoffen oder Mischungen davon.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das 40 Verfahren die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

- (1) Herstellung einer Lösung oder Suspension des mindestens einen Nickel(II)-Ether-Addukts und des mindestens einen Liganden in einem Lösungsmittel unter Inertgas,
- 5 (2) Rühren der aus Verfahrensschritt (1) stammenden Lösung oder Suspension bei einer Temperatur von 20 bis 120 °C für einen Zeitraum von 1 Minute bis 24 Stunden zur Vorkomplexierung,
- 10 (3) Zugabe des Reduktionsmittels bei einer Temperatur von 20 bis 120 °C zu der aus Verfahrensschritt (2) stammenden Lösung oder Suspension,
- (4) Rühren der aus Verfahrensschritt (3) stammenden Lösung oder Suspension bei einer Temperatur von 20 bis 120 °C.

15 10. Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe enthaltende Mischungen, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 9.

11. Verwendung der Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe enthaltenden Mischungen gemäß Anspruch 10 in der Hydrocyanierung und Isomerisierung von Alkenen 20 und in der Hydrocyanierung und Isomerisierung von ungesättigten Nitrilen.

12. Verfahren zur Herstellung eines Nickel(II)-Ether-Addukts, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Nickel(II)-halogenid in Wasser löst, mit einem Ether und einem Verdünnungsmittel, gegebenenfalls unter Rühren, versetzt und anschließend Wasser und gegebenenfalls überschüssigen Ether entfernt.

25 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Nickel(II)-halogenide ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Nickel(II)-chlorid, Nickel(II)-bromid und Nickel(II)-iodid.

30 14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Nickel(II)-Ether-Addukt durch ein Verfahren zur Entfernung von Wasser aus einer Mischung, enthaltend das entsprechende wasserhaltige Nickel(II)-halogenid und den entsprechenden Ether, hergestellt wird, wobei die Mischung mit einem Verdünnungsmittel versetzt wird, dessen Siedepunkt im Falle der Nichtazeotrop-Bildung des genannten Verdünnungsmittels mit Wasser unter den Druckbedingungen der nachfolgend genannten Destillation höher ist als der Siedepunkt von Wasser und das an diesem Siedepunkt des Wassers flüssig vorliegt oder das ein Azeotrop oder Heteroazeotrop mit Wasser unter den Druck- und Temperaturbedingungen der nachfolgend genannten Destillation bildet, und die Mischung, enthaltend das wasserhaltige Nickel(II)-halogenid, den Ether und das Verdünnungsmittel, unter Abtrennung von Wasser oder des genannten Azetrops oder

des genannten Heteroazeotrops von dieser Mischung und unter Erhalt einer wasserfreien Mischung, enthaltend Nickel(II)-halogenid und das besagte Verdünnungsmittel destilliert wird.

- 5 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Verdünnungsmittel ein organisches Verdünnungsmittel mit mindestens einer Nitrilgruppe ist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Ether einsetzt, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
- 10 Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether, Diisopropylether, Dibutylether, Ethylenglykoldialkylether, Diethylenglykoldialkylether und Triethylenglykoldialkylether.